Die Reduktionsprodukte

der

Ortho-Phenol-Carbonsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

John S. Lumsden

aus Dundee (Scotland).

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1895.

Die Reduktionsprodukte

der

Ortho-Phenol-Carbonsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

John S. Lumsden

aus Dundee (Scotland).

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1895.

Meinen Eltern
in Liebe und Dankbarkeit
gewidmet.

Meinen Eltern
in Liebe und Dankbarkeit
gewidmet

Nachstehende Untersuchung wurde im Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München (Vorstand Geheimrath von Baeyer) ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. A. Einhorn für seine hülfreiche Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

Inhalt.

	Seite
Einleitung	9
Über die Spaltung des sechsgliedrigen Kohlenstoffringes	14
Über die Acetessigesterspaltung	17
Geschichte und Theorie der Reduktion der Salicylsäure	22
Reduktion der Salicylsäure	27
Über hydrierte Naphtalinderivate	35
Konstitution der Ortho-β-Oxynaphtoësäuren	37
Reduktion der Ortho-β-Oxynaphtoësäuren:	
Säure Schmelzpunkt 156°	42
Säure Schmelzpunkt 216°	46
Ketotetrahydronaphtalin	50

Einleitung.

Die Arbeiten von v. Baeyer und Aschan[1]) über die Reduktion der Phtalsäuren bezw. der Benzoësäure lehren, dass durch Einwirkung von Natriumamalgam aromatische Carbonsäuren in partiell hydrierte Derivate verwandelt werden.

Behandelt man z. B.: Phtalsäure und Terephtalsäure in kalter, wässeriger Lösung mit Natriumamalgam, so entstehen in beiden Fällen Dihydroderivate; in warmer wässeriger Lösung dagegen bilden sich Tetrahydroderivate.

Isophtalsäure und Benzoësäure geben bei der Reduktion in Sodalösung, unter gleichzeitiger Einleitung von Kohlensäure, Tetrahydrosäuren.

Eine vollständige Hydrierung des Kerns aromatischer Säuren mittelst Natriumamalgam ist in einzelnen Fällen möglich; so gehen Tetrahydrophtalsäure[2]) und Tetrahydroterephtalsäure[3]) in die entsprechenden Hexahydrosäuren über, aber die Reduktion gelingt nur schwer und geht sehr langsam vor sich.

Um eine vollständig hydrierte Säure zu erhalten, reducirt man zweckmässiger das Hydrobromid der Tetrahydrosäure mit Zinkstaub oder Natriumamalgam.

Behandelt man die Dibromderivate der Tetrahydrosäuren mit Kali, so entstehen meist Dihydrosäuren.

Di-, Tetra- und Hexahydrosäuren sind dargestellt worden aus den Brom- bezw. Hydrobromidderivaten der ursprünglich partiell reducirten Säuren oder der stabileren stereoisomeren Modifikationen derselben, die durch Einwirkung von Alkalilauge entstehen.

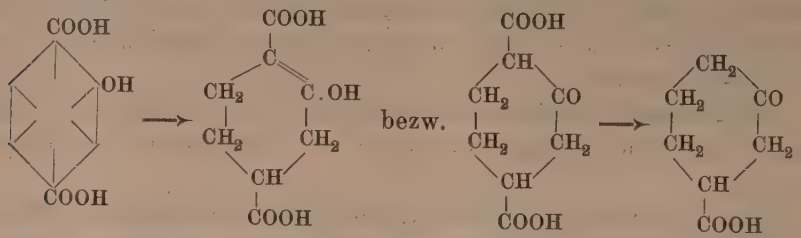
1) Ann. **271**, 231.
2) Ann. **258**, 161.
3) Ann. **245**, 109.

Im Gegensatz zu der schwierigen vollständigen Reduktion der aromatischen Säuren mit Natriumamalgam hat Markownikoff[1]) Hexahydrosäuren leicht durch Reduktion mit Natrium in Amylalkoholllösung darstellen können.

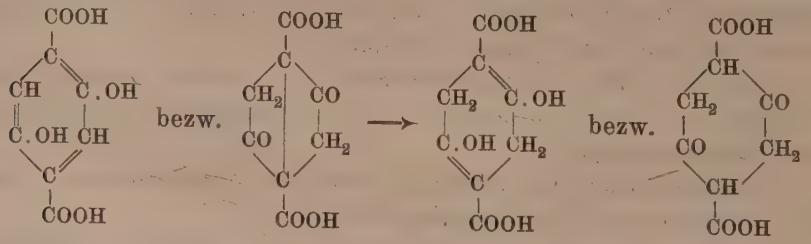
Auch lehren die Arbeiten von Bamberger, über die Reduktion der mehrkernigen Kohlenwasserstoffe,[2]) der Naphtole,[3]) und der Naphtylamine,[4]) dass während Naphtalin in Athylalkohollösung und Anthracen in Amylalkohol zu Dihydroderivaten reducirt werden, in der Regel eine vollständige Hydrierung eines Kerns vor sich geht, wenn man in Amylalkohollösung die Reduktion ausführt.

In seinen Untersuchungen über die Constitution der Benzolderivate hat Baeyer auch Oxy-[5]) und Dioxyterephtalsäuren[6]) und Tartrophtalsäure[7]) reducirt.

Oxyterephtalsäure gibt mit Natriumamalgam, Tetrahydrooxyterephtalsäure bezw. β Keto-hexahydroterephtalsäure, welche beim Erwärmen mit Wasser Kohlensäure entwickelt und in Metaketohexahydrobenzoësäure übergeht.

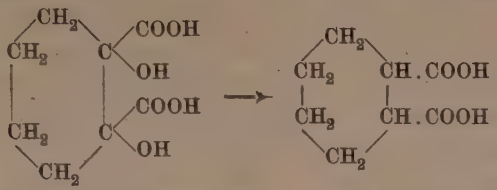


Paradioxyterephtalsäure gab bei der Reduktion mit Natriumamalgam Succinylobernsteinsäure:



1) Jour. pr. Chemie **45**, 56; **46**, 86.
2) Ber. **23**, 1561.
3) Ber. **23**, 885, 1129.
4) Ber. **22**, 769.
5) Baeyer und Tutein, Ber. **22**, 2178.
6) Baeyer und Noyes, Ber. **22**, 2168.
7) Ann. **166**, 359; **258**, 163.

und die α-Dioxysäure, Tartrophtalsäure, gab mit Jodwasserstoff Hexahydrobenzoësäure.

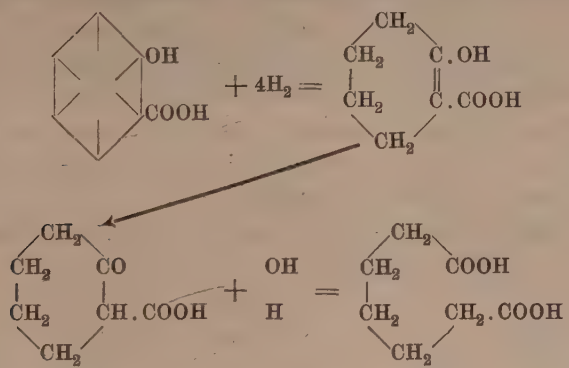


Es schien nun interessant genug, die einfachsten Glieder der Reihe der Phenolcarbonsäuren zu reduciren, und soll in der vorliegenden Abhandlung über die Erfahrungen, welche dabei mit den Orthophenolcarbonsäuren gemacht wurden, berichtet werden.

Bei der Reduktion der Salicylsäure mit Natrium in Amylalkohollösung war zu erwarten, dass entweder Tetra- oder Hexahydrosalicylsäure, oder die entsprechenden Benzoësäuren entstehen würden.

Es hat sich aber herausgestellt, dass die Reaktion eine viel compliciertere ist, und dass bei derselben der Sechsring gesprengt wird und als Hauptprodukt Pimelinsäure entsteht.

Man muss hier annehmen (vergl. theoretischer Theil), dass zuerst Δ^1-Tetrahydrosalicylsäure gebildet wird; dass diese sich dann in Orthoketohexahydrobenzoësäure umlagert, und dass diese schliesslich, durch die starke Alkalilösung, analog dem Acetessigester, unter Wasseranlagerung zur Pimelinsäure aufgesprengt wird:



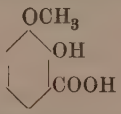
Wahrscheinlich gemacht wird die Annahme der intermediären Bildung der Ketohexamethylencarbonsäure durch folgende Beobachtung: dass nämlich die Orthoketohexahydrobenzoësäure, welche durch Einwirkung von Natrium auf Pimelinsäureester entsteht, durch Reduktion mit Natrium in Amylalkohol wieder in Pimelinsäure zurück verwandelt werden kann.

Eine weitere Stütze für die Annahme, dass zuerst eine Tetrahydroverbindung entsteht und dass diese sich in die Ketoform umlagert, wird durch den Verlauf der Reduktion bei der Äthylsalicylsäure erbracht.

In der Athylsalicylsäure ist die Phenolgruppe festgelegt und so kann dem zur Folge das hypothetisch angenommene primäre Reduktionsprodukt, die Tetrahydroäthylsalicylsäure, keine Umlagerung erleiden. In der That verläuft die Reaktion hier auch anders. Es entsteht hauptsächlich Hexahydrobenzoësäure, neben geringen Mengen Pimelinsäure.

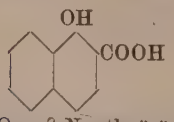
Bei der Reaktion wird also die Athoxygruppe abgespalten und der partiell hydrierte Kern dann vollständig reduciert.

Die gleichzeitige Bildung von Pimelinsäure erklärt sich durch die Annahme, dass die Athoxygruppe teilweise durch Hydroxyl ersetzt wird und dass die entstandene Δ^1-Tetrahydrosalicylsäure die schon angegebene Spaltung erleidet.

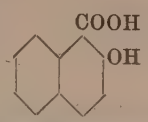
Die Abspaltung von Alkoxylgruppen geht auch bei der Reduktion der Guajacolcarbonsäure  vor sich; Einhorn und Meyenberg[1]) haben gezeigt, dass hierbei nur Pimelinsäure entsteht, wenn die Säure in Amylalkohol mit Natrium behandelt wird.

Auch die Dibromsalicylsäure wurde, als diese Untersuchungen noch im Anfangsstadium waren, reduciert, in der Erwartung, eine bessere Ausbeute an Pimelinsäure zu erzielen, als bei den ersten Versuchen aus der Salicylsäure selbst erhalten wurde. Die gebromte Säure liefert in der That 80 % der berechneten Menge. Das ist die gleiche Ausbeute, welche aus der Salicylsäure nach einem später ausgearbeiteten Verfahren erhalten wurde, so dass zur Darstellung der Pimelinsäure der Umweg über die leichter reducierbare Bromsalicylsäure nicht mehr nothwendig erscheint.

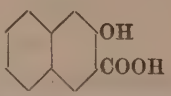
Ferner wurde versucht, die analogen Naphtolcarbonsäuren zu reducieren; es gibt deren drei:



α-Oxy-β-Napthoësäure



β-Oxy-α-Naphtoësäure



β-Oxy-β-Naphtoësäure.

Von diesem gelang es, beide β-Oxysäuren zu reducieren, nicht aber die α-Oxy-β-Naphtoësäure.

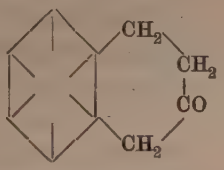
---

1) Dissertation. München 1894, 40.

β-Oxy-β-Naphtoësäure gab, ganz wie bei der Salicylsäure, unter Hydrierung und Spaltung, als ausschliessliches Produkt Phenylenessigpropionsäure $C_6H_4<^{CH_2.COOH}_{CH_2.CH_2.COOH}$

Die β-Oxy-α-Naphtoësäure, welche leicht in Kohlensäure und β-Naphtol übergeht, gab neben der Phenylenessigpropionsäure auch die Reduktionsprodukte des β-Naphtols: alicyclisches und aromatisches Tetrahydro-β-Naphtol.

Diese Phenylenessigpropionsäure wurde nach allen Richtungen untersucht; insbesondere wurde daraus durch Destillation des Kalksalzes, das Ketoderivat,



der einfachste Campher der Naphtalinreihe, dargestellt. Das β-Ketotetrahydronaphtalin gab bei der Oxydation die schon bekannte Phenylendiessigsäure.

Da bei den zu beschreibenden Versuchen ein aus sechs Kohlenstoffatomen bestehender Ring gesprengt wird, und dabei Zwischenprodukte vom Typus des Acetessigesters wahrscheinlich auftreten, so soll in den folgenden zwei Kapiteln sowohl die Ringspaltung als auch die Spaltung des Acetessigesters, insofern ihre Beziehungen zu den vorliegenden Untersuchungen obwalten, besprochen werden.

Über die Spaltung des sechsgliedrigen Kohlenstoffringes.

Es scheint unmöglich zu sein, den Benzolring zu sprengen: in allen bis jetzt untersuchten Fällen verliert der Kern zuerst seinen „aromatischen" Charakter und geht in ein gesättigtes oder ungesättigtes Hexamethylenderivat über, und dieses wird nun wie eine offene Kette gesprengt.

Die Benzol-, Naphtalin-, Pyridin- und Chinolin-Kerne sind sehr beständig und geben bei ihrer Zerstörung nur relativ kleine Spaltungsstücke; während gesättigte Ringgebilde, wie Hexamethylen, Piperidin und die hydrierten Naphtaline, leichter gespalten werden und grosse Spaltungsstücke liefern.

Um Ringe zu sprengen, bedient man sich verschiedener Agentien: Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat, Salpetersäure, Chromsäure oder Wasserstoffsuperoxyd; gleichzeitig oxydierend und chlorierend wirkendes Mittel, wie Kaliumchlorat und Schwefelsäure, oder wenn der Kern Hydroxylgruppen enthält, benutzt man Chlorgas.

In fast allen Fällen wird zuerst eine Ketogruppe gebildet, oder ist eine solche schon vorhanden, ehe Sprengung eintritt; und die Spaltungsstücke enthalten immer Keto oder Carboxylgruppen.

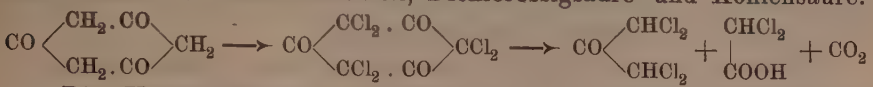
Naphtalin [1]) gibt mit Chromsäuremischung Naphtochinon, während das energischere Kaliumpermanganat es zu Phtalsäure oxydiert.

Phenol [2]) gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Weinsäure und Oxalsäure.

Benzol [3]) liefert bei der Behandlung mit Kaliumchlorat und Schwefelsäure, Trichloracetylacrylsäure $CCl_3.CO.CH:CH.COOH$, und aus Phenol, Salicylsäure und Gallussäure [4]) entsteht durch dasselbe Agens Trichlorbrenztraubensäure $CCl_3.CO.COOH$.

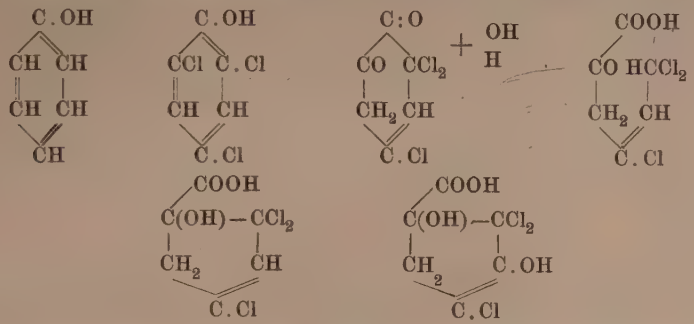
1) Beilstein, Handbuch (3. Aufl.) **2**, 136.
2) Doebner, Ber. **24**, 1753.
3) Carius, Ann. **142**, 129.
4) Schreder, Ann. **177**, 282.

Phloroglucin [1]), welches entweder als symmetrisches Trioxybenzol oder Triketohexamethylen aufgefasst werden kann, geht durch Chlorgas in Hexachlortriketohexamethylen über und dieser Körper zerfällt mit Wasser in Tetrachloraceton, Dichloressigsäure und Kohlensäure.



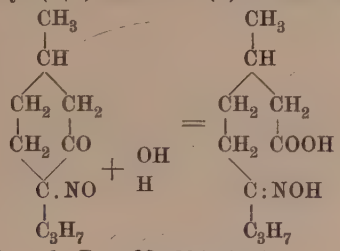
Die Untersuchungen von Hautzsch und Zincke über die Verwandlung von aromatischen Verbindungen in Pentamethylenderivate durch Einwirkung von Chlor, zeigen auch, dass Ketogruppen zur Ringsprengung erforderlich sind: der Ring öffnet sich immer an einer Ketogruppe, und in den erhaltenen Pentamethylenderivaten sind immer Keto- oder Oxygruppen vorhanden.

Zum Beispiel, wird Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Phenol in Natronlauge erhalten, wobei vielleicht die folgenden Zwischenstufen anzunehmen sind: [2])



Ein interessanter Fall von Ringspaltung durch Wasseranlagerung an eine Ketogruppe ist auch der von Baeyer und Manasse [3]) beschriebene.

Durch Einwirkung von Amylnitrit auf ein Gemisch von Menthon und Salzsäure entsteht tertiäres Nitrosomenthon, welches Wasser anlagert und Dimethyl-(2,6)-oximido-(3)-oktansäure liefert:



1) Zincke und Kegel, Ber. **23**, 234, 1708.
2) Meyer und Jacobson, Lehrbuch **II**, 32.
3) Ber. **27**, 1912.

Schliesslich hat Wislicenus[1]) gezeigt, dass sämtliche alicyclische Ketone, mit Salpetersäure behandelt, in Dicarbonsäuren übergehen.

Die oben angeführten Beispiele zeigen, dass, wenn eine Ketogruppe auch nicht zu Ringsprengung absolut erforderlich ist, sie dieselbe doch in ganz besonderer Weise begünstigt.

Wenn daher aus einer aromatischen Verbindung durch Hydrierung ein alicyclischer Ring entsteht, welcher eine Ketogruppe oder eine leicht in eine solche überführbare Oxygruppe enthält, so ist es wahrscheinlich, dass es unter geeigneten Bedingungen gelingen kann, den Ring zu einer aliphatischen Kette zu öffnen.

---

1) Ann. **275**, 309.

Über die Acetessigesterspaltung.

Der freie Acetessigester ist wohl zweifellos als β-Ketobuttersäureester anzusprechen: seine physikalischen Eigenschaften, wie die Molekularrefraktion und die Molekularrotation, von Brühl und von Perkin untersucht, sowie sein chemisches Verhalten zeigen, dass er eine Ketogruppe enthält. Zwar hält Nef an der ursprünglichen Oxycrotonsäure-Formel von Geuther fest, aber obwohl viele Derivate des Acetessigesters wirklich Oxycrotonsäurederivate sind, kann Nef nur eine einzige experimentelle Widerlegung der Ketoformel des freien Acetessigesters bringen; nämlich, dass, wenn Acetessigester mit viel überschüssigem Essigsäureanhydrid lange Zeit auf 170° erhitzt wird, 10% an Acetyloxycrotonsäure $CH_3 . C(OC_2H_3O) = CH . COOR$ gebildet werden.

v. Pechmann[1]) hat nun gezeigt, dass Acetyloxycrotonsäure aus Essigsäureanhydrid und Acetessigester durch Einwirkung von Natronlauge entsteht, und bei dem Nef'schen Versuch schien es daher möglich, dass die von Nef gefundene Acetyloxycrotonsäure erst bei der Trennung durch Natronlauge aus dem noch unveränderten Acetessigester und Essigsäureanhydrid entstanden war.

v. Pechmann[2]) hat den Versuch von Nef wiederholt, unter Ausschluss von Alkalien bei der Verarbeitung des Reaktionsprodukts, und bestätigt die Angabe, dass wirklich 2—3% Acetyloxycrotonsäure entstehen.

Ein solcher experimenteller Beweis genügt aber nicht, um die Gegenwart einer Hydroxylgruppe im Acetessigester festzustellen.

Der freie Acetessigester besitzt also wohl die Ketonformel; aber viele seiner Derivate sind in zwei Modifikationen bekannt.

---

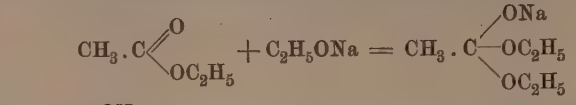
1) Ber. **23**, 1040.
2) Ann. **278**, 223.

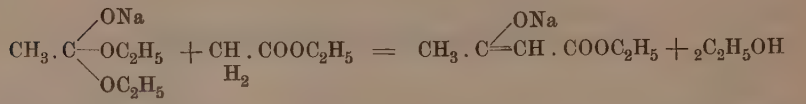
Es scheinen zwei Natriumverbindungen zu existieren:

$CH_3.C(ONa) = CH_2.COOR$ und $CH_3.CO.CHNa.COOR$;

sonst muss man annehmen, dass das Natriumatom zwischen dem zweiten und dem dritten Kohlenstoffatom oscillieren kann.

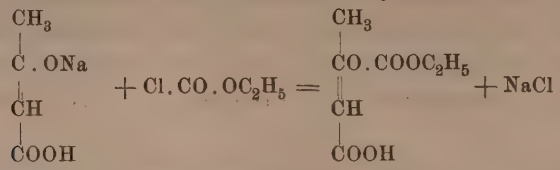
Die allgemein angenommene Bildungsweise des Acetessigesters ergibt eine Natriumverbindung der ersten Formel:[1])





und die Untersuchungen von Michael und Claisen haben gezeigt, dass — in den Worten Claisen's[2]) — „aus den Salzen des Acetessigäthers bei der Behandlung mit Säurechloriden oder Alkylhaloiden, unter gewissen Bedingungen, Acyl- resp. Alkylderivate entstehen, welche sich von der Nebenform des Acetessigesters ableiten".

Z. B.: Behandelt man Natriumacetessigester mit Chlorkohlensäureester,[3]) so entsteht fast zweifellos ein Oxycrotonsäurederivat;



der Körper ist in Alkalien unlöslich und spaltet sich beim Kochen damit in Aceton, Alkohol und Kohlensäure.

In den Alkylacetessigestern, die aus Natriumacetessigester durch Einwirkung von Halogenalkyl entstehen, muss jedoch die Alkylgruppe an einem Kohlenstoffatom haften, da durch Spaltung mit schwachem Alkali ein alkyliertes Keton, durch „Säurespaltung" eine alkylierte Essigsäure entstehen.

Man kann annehmen, dass es von den Bedingungen einer jeden Reaktion, wo Umlagerung möglich ist, abhängen wird, ob das Derivat von der Keto- oder der Oxyform des Acetessigesters sich ableiten wird.

In bezug auf die vorliegende Untersuchung wäre es von Interesse zu wissen, ob das Natriumsalz des Acetessigesters bei der „Säurespaltung" in concentrierter alkalischer Lösung, die Keto oder die Oxyform besitzt.

---

1) Claisen, Ber. **21**, 1154.

2) Ann. **277**, 163.

3) Claisen, Ber. **25**, 1760.

Behandelt man Acetessigester und seine Alkylsubstitutions-Produkte mit Alkalien, so können zwei verschiedene Spaltungen vor sich gehen.

Mit verdünnten Alkalien entsteht die „Ketonspaltung", deren Produkte Keton, Alkohol und Kohlensäure sind; mit concentrierten Alkalien erfolgt dagegen die „Säurespaltung"; es entstehen zwei einbasische Säuren.

Dieser Spaltungsprozess wird nach Wislicenus[1]) wie folgt gedeutet:

„Zunächst findet nur Verseifung des Esters statt:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CXY \\ | \\ COOC_2H_5 + HOK \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CXY \\ | \\ COOK + C_2H_5OH \end{array}$$

„Die so gebildeten Salze der Ketonsäuren sind aber in einer freies Alkali enthaltenden Flüssigkeit nicht beständig, sondern werden beim Zusammentreffen mit Kalimolekülen in kohlensaures Salz und Keton gespalten:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CXY \\ | \\ COOK + HOK \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ \underline{CHXY} \\ CO(OK)_2 \end{array}$$

„Treffen dagegen die einzelnen Estermolekule mit mehreren Kalimolekülen gleichzeitig zusammen, wie dies um so öfter geschehen wird, je concentrierter die alkalische Lösung und je grösser ihr Überschuss ist, so greifen je zwei wirkende Basismoleküle augenscheinlich vorwiegend an verschiedenen Stellen des Estermoleküls ein; eines spaltet den Kohlenstoffkern der Ketonsäure, während das andere verseift".

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CXY \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \quad + \quad \begin{array}{l} OK \\ | \\ H \\ HOK \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ \underline{COOK} \\ CHXY \\ | \\ COOK + C_2H_5OH \end{array}$$

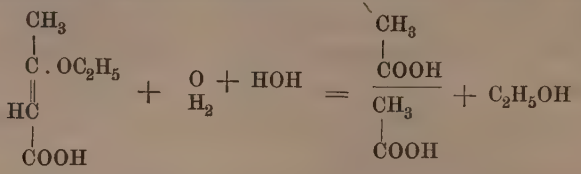
Eine Ausnahme dieser Säurespaltung von Wislicenus durch Wasseranlagerung und Spaltung an der Ketogruppe ist der von

1) Ann. **190**, 275.

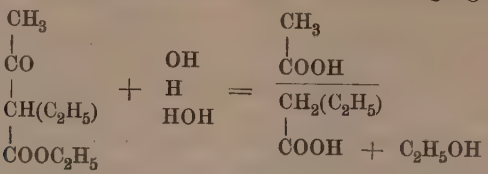
Freidrich[1]) beschriebene Zerfall der β-Äthoxyisocrotonsäure

$$CH_3 . C(OC_2H_5) = CH . COOH.$$

Diese Säure, dargestellt durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Chlorisocrotonsäure, gibt beim Erhitzen mit sehr concentrierten Alkalien bloss Essigsäure und Alkohol:



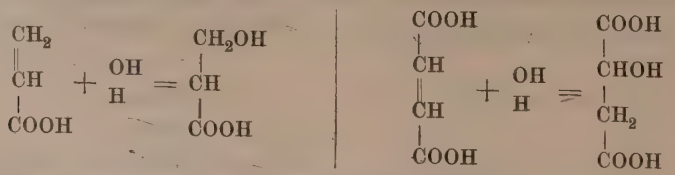
Der isomere Äthylacetessigester wird wie folgt gespalten:



Die Spaltung der Äthoxyisocrotonsäure scheint abweichend von der Regel hier in der Weise zu verlaufen, dass Wasser sich so an eine Doppelbindung anlagert, dass das Sauerstoffatom sich an ein Kohlenstoffatom, die beiden Wasserstoffatomen an das andere Kohlenstoffatom begeben.

Lagert sich unter dem Einfluss einer Ätzalkalilösung Wasser an eine Säure, welche eine doppelte Kohlenstoffbindung enthält, an, so tritt gewöhnlich ein Wasserstoffatom an das eine, und das einwertige Hydroxyl an das andere Kohlenstoffatom.

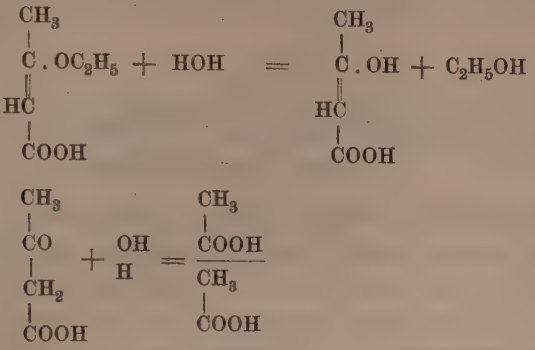
Als Beispiele können angeführt werden: Acrylsäure[2]), welche bei 100° mit Natronlauge behandelt Hydracrylsäure gibt; Maleinsäure[3]), welche Apfelsäure liefert:



Bei der Spaltung der Äthoxyisocrotonsäure kann keine Umlagerung stattgefunden haben, unter Bildung von Äthylacetessigsäure, denn diese würde bei der Spaltung Essig- und Buttersäure liefern.

1) Ann. **219**, 339.
2) E. Linnemann, Ber. **14**, 1540.
3) H. J. van't Hoff, Ber. **18**, 2713.

Es bleibt noch die Annahme, dass die Athoxylgruppe durch die Oxygruppe ersetzt wird, dass die entstandene Verbindung sich in die tautomere Ketoform umlagert, und dass diese dann der normalen Acetessigester-Spaltung unterliegt, im Sinne folgender Formeln:



Dem steht der Umstand gegenüber, dass fette oxyalkylierte Säuren unter den obwaltenden Reaktionsbedingungen die Alkyle nicht abspalten; man muss daher zu dem Schluss gelangen, dass die Wasseranlagerung bei der „Säurespaltung“ der Acetessigsäure und der Äthoxyisocrotonsäure in verschiedenem Sinne erfolgt.

Geschichte und Theorie der Reduktion der Salicylsäure und ihrer Derivate.

Die Reduktion der Salicylsäure ist schon von vielen Forschern versucht worden, jedoch ohne wesentlichen Erfolg.

Kolbe und Lautemann[1]) erhielten 1860 bei der Reduktion einer wässerigen Salicylsäurelösung mit Natriumamalgam als Hauptprodukt „Salylsäure" (d. h. Benzoësäure), neben einer öligen Säure, die valerianartig roch.

Im Jahre 1867 versuchten Groebe und Born[2]), Benzoësäure, Salicylsäure und Methylsalicylsäure in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam zu reducieren, und geben an, dass in allen drei Fällen die Säuren kaum angegriffen wurden, und dass nur geringe Mengen eines nach Baldrian riechenden Öls entstehen.

A. von den Velden[3]) unternahm 1877 eine systematische Untersuchung der Einwirkung von Natriumamalgam auf Salicylsäure in alkalischer, neutraler und saurer Lösung.

„In alkalischer Lösung fand bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung statt. Auch bei 100° war nach 10stündigem Behandeln mit Natriumamalgam der grösste Theil der Salicylsäure unangegriffen, nur aus den Mutterlaugen liessen sich kleine Mengen einer öligen Substanz gewinnen, die einen üblen Geruch und saure Reaktion hatte, und nur unvollständig erstarrte."

Wegen der geringen Menge und schwierigen Reinigung dieser Substanz wurde dieselbe nicht weiter untersucht.

In saurer Lösung erfolgte schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, beim Erwärmen mit Leichtigkeit, Reduktion der Salicylsäure. Das Produkt war Saliriten, ein Harz von unbestimmter Constitution.

---

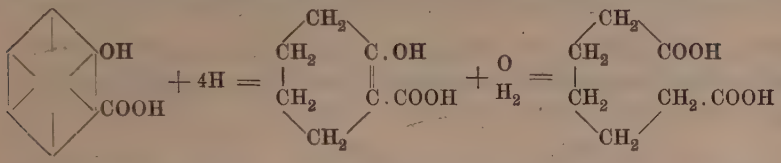
1) Ann. **115**, 188.
2) Ann. **142**, 331.
3) Jour. für prakt. Chemie **1877**, 164.

In neutraler Lösung fand selbst bei 100° keine Einwirkung statt.

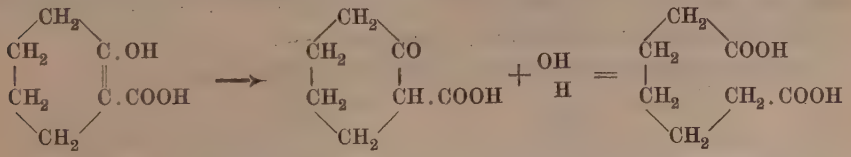
Von dem nach Valeriansäure riechenden Öl, welches bei der Reduktion in alkalischer Lösung erhalten worden war, wurde vermutet, dass es wahrscheinlich eine hydrierte Säure sei, aber es war unmöglich, durch Reduktion mit Natriumamalgam dieselbe in grossen Quantitäten zu gewinnen.

Reducirt man Salicylsäure in Amylalkohollösung mit Natrium, so ist das Hauptprodukt Normalpimelinsäure; daneben treten geringe Mengen einer öligen Säure von unbekannter Zusammensetzung auf.

Man kann annehmen, dass bei dieser Reduktion zuerst Δ^1-Tetrahydrosalicylsäure gebildet wird, und dass sich dann gleichzeitig Wasser anlagert und der Ring gespalten wird unter Bildung von Pimelinsäure.

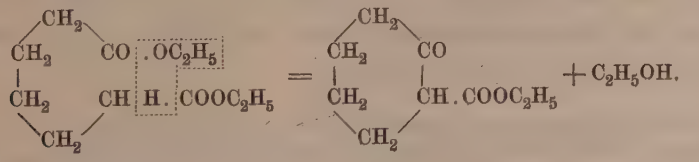


Es ist zwar möglich, dass die Reaktion wie oben formuliert vor sich geht: an das eine Kohlenstoffatom der Doppelbindung sich Sauerstoff, an das andere zwei Wasserstoffatomen anlagern; aber viel wahrscheinlicher ist es, dass sich die Tetrahydrosalicylsäure in die tautomere Orthoketohexahydrobenzoësäure umlagert, welch' letztere nun durch Wasseranlagerung und Ringspaltung Pimelinsäure liefert:



Um die Hypothese der Bildung dieses Zwischenproduktes zu prüfen, wurden folgende Versuche mit β-Ketohexahydrobenzoësäure und Äthylsalicylsäure angestellt.

Orthoketohexahydrobenzoësäure ist von Dieckmann[1]) dargestellt worden, durch Einwirkung von Natrium auf Pimelinsäurediäthylester bei 120—140° unter Zusatz weniger Tropfen Alkohol.



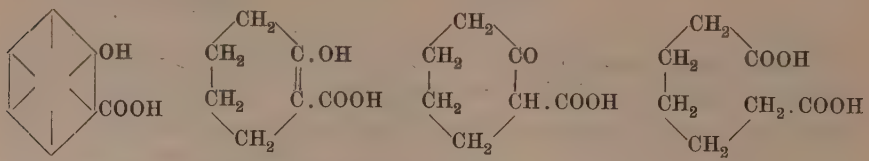
1) Ber. **27**, 102.

Herr Coblitz, der Mitarbeiter des Herrn Dr. Dieckmann, war so freundlich, zu diesen Versuchen zwei Gramm Ketohexahydrobenzoësäureäthylester zu überlassen.

Dieser wurde mit Natrium in Amylalkoholllösung behandelt und lieferte als Spaltungsprodukt nur Pimelinsäure; es ist dies eine Umkehrung der Dieckmann'schen Reaktion.

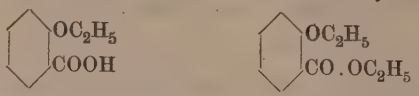
Die Ringspaltung ist hier ganz analog der Acetessigesterspaltung: die zur Sprengung notwendige Ketogruppe ist vorhanden und unter dem dissociierenden Einfluss der stark alkalischen Flüssigkeit wird der Ring an der Ketogruppe zerrissen unter gleichzeitiger Addition von Wasser als Wasserstoff und Hydroxyl.

Diese Bildungsweise der Pimelinsäure macht es nun sehr wahrscheinlich, dass bei der Reduktion der Salicylsäure zuerst Δ^1-Tetrahydrosalicylsäure entsteht, dass diese sich in die tautomere Orthoketohexahydrobenzoësäure umlagert, und das letztere sich unter Wasseranlagerung zu Pimelinsäure aufspaltet.



Ferner spricht der folgende Versuch zu gunsten dieser Ansicht. In der Absicht, das Hydroxyl der Salicylsäure, d. h. ihres hypothesischen ersten Reduktionsproduktes fest zu legen, wurde die Äthylsalicylsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Reduziert man diese Säure oder ihren Äthylester



mit Natrium in Amylalkoholllösung, so ist das Hauptprodukt Hexahydrobenzoësäure, welches unter Abspaltung der Äthoxylgruppe entsteht; gleichzeitig wird auch etwas Pimelinsäure erhalten.

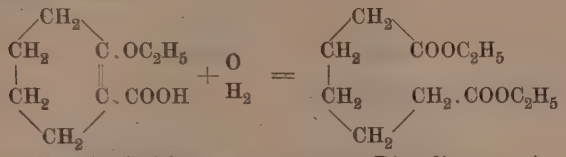
Nebenbei bemerkt, scheint die Abspaltung einer Alkoxylgruppe bei derartigen Reduktionen häufig statt zu finden. So ist das Hauptprodukt bei der Reduktion der Anissäure[1]), Hexahydrobenzoësäure; und bei der Guajacolcarbonsäure wird die Methoxygruppe auch bei dem Hydrierungsprozess abgespalten.

---

1) Bei der Reduktion der Anissäure entstehen Hexahydrobenzoësäure und eine feste Säure, welche höchst wahrscheinlich Hexahydroparaoxybenzoësäure ist. Die Untersuchung dieses Reduktionsproduktes ist noch nicht beendet.

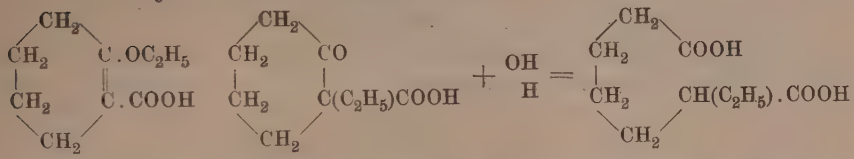
Zur Erklärung der Entstehung der Pimelinsäure bei der Reduktion der Äthylsalicylsäure und ihres Esters kann man sich drei Möglichkeiten vorstellen:

a) Die zuerst gebildete Tetrahydrosäure kann Wasser anlagern und gleichzeitig gesprengt, und der Pimelinsäureester dann verseift werden.

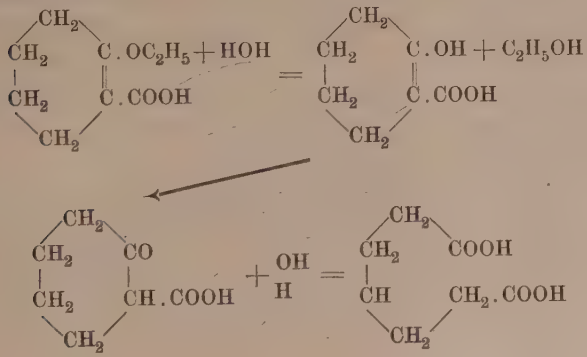


Ist dies die Erklärung, so müsste Pimelinsäure in theoretischer Ausbeute entstanden sein, ohne jegliche Spur Hexahydrobenzoësäure.

b) Unwahrscheinlich, aber doch denkbar, ist, dass die Äthylgruppe unter Bildung von α-Äthyl-β-Ketohexahydrobenzoësäure wandert, und dass diese Säure nun Wasser anlagert und gespalten wird; aber in diesem Falle müsste sich Äthylpimelinsäure bilden, die jedoch nicht erhalten wurde.

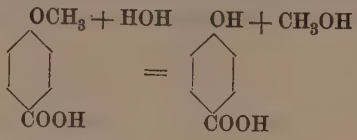


c) Da die Äthylgruppe nicht die Fähigkeit besitzt zu wandern, muss man annehmen, dass der grösste Teil der Äthylsalicylsäure bei dem Reduktionsprozess die Äthoxylgruppe abspaltet, dass aber ein geringerer Theil der Äthylsalicylsäure in der stark alkalischen Lösung nur die Äthylgruppe verliert und in Salicylsäure übergeht, die dann weiter in Pimelinsäure übergeführt wird.



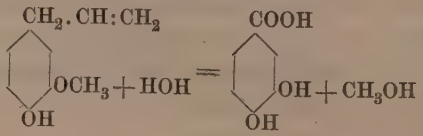
Dass der Ersatz einer Alkoxylgruppe durch Hydroxyl in einer stark alkalischen Lösung stattfinden kann, zeigen folgende Beispiele:

Annissäure [1]) liefert beim Erhitzen mit concentriertem Kali Paraoxybenzoësäure;



Guajacol liefert Brenzcatechin;[2])

und Eugenol liefert Brenzcatechincarbonsäure.[3])



1) Barth, Zeitschrift für Chemie **1866**, 650.
2) Probst, Zeit. für Chemie **1867**, 280.
3) Beilstein, Handb. (3. Aufl.) **2**, 973.

Reduktion der Salicylsäure.

Die Reduktion der Salicylsäure verläuft einigermassen schwierig: eine gute Ausbeute lässt sich nur mit kleinen Mengen erzielen.

Nach vielen Versuchen wurde gefunden, dass die Salicylsäure am besten in sehr konzentrierten Lösungen von Natriumamylat reduziert wird.

Ganz analog fand Aschan[1]), dass bei der Reduktion der Benzoesäure mit Natriumamalgam die besten Ausbeuten bei Anwendung sehr konzentrierter Lösungen erhalten wurde, und Wislicenus hat gezeigt, dass bei der Acetessigester Spaltung[2]) die „Säurespaltung" um so besser vor sich geht, je konzentrierter die alkalische Lösung ist.

Bei der Reduktion von je 5 g Salicylsäure wird eine Ausbeute von 80 % der Theorie an Pimelinsäure erhalten, bei der Verarbeitung von 10 g oder 15 g sind aber die Ausbeuten bedeutend geringer: sie sinken bis auf 40 %, man braucht auch verhältnismässig mehr Natrium und es bleibt immer unveränderte Salicylsäure zurück.

Die Reduktion wird wie folgt ausgeführt: 50 g Amylalkohol und 10 g Natrium werden in einem 1-Liter-Kolben zum Sieden erhitzt. Der Kolben trägt einen gabelförmigen Aufsatz, dessen eines Rohr mit einem Rückflusskühler verbunden ist, während man durch das andere Natrium eintragen kann. Auf letzteres wird ein leicht zu entfernender Tropftrichter gesetzt.

Nachdem das Natrium beinahe aufgelöst ist, lässt man 5 g Salicylsäure, in 100 g Amylalkohol gelöst, langsam eintropfen und gibt mehr Natrium hinzu, so oft die vorhergehenden Stücke beinahe gelöst sind.

Man gebraucht im Ganzen 17 bis 20 g Natrium. Die Temperatur darf dabei nie über 165—170 ° steigen, weil sich sonst aus der gesät-

---

1) Ann. **271**, 234.
2) Ann. **190**, 275.

tigten Lösung Natriumamylat ausscheidet, welches am Boden des Kolbens fest haftet und leicht Sprünge verursacht.

Nötigenfalls hält man durch Zusatz von Amylalkohol die Temperatur zwischen den angegebenen Grenzen.

Nach vollendeter Reduktion lässt man auf 100° abkühlen und gibt das gleiche Volumen Wasser hinzu. Die obere Schicht von Amylalkohol wird nun abgehoben, mehrmals mit Wasser gewaschen und das Waschwasser mit der Hauptmenge vereinigt.

Die wässerige Flüssigkeit erhitzt man nun in einer Porzellanschale, bis der Amylalkohol verschwunden ist, kühlt dann ab und säuert mit Salzsäure an. Dabei scheidet sich ein braunes Öl aus und, wenn die Reduktion nicht vollständig gewesen, auch etwas Salicylsäure.

Die Flüssigkeit wird nun zweimal mit Äther extrahiert, dann stark eingedampft und wieder extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden abdestilliert und hinterlassen einen braunen festen Rückstand, der mit einem Öl durchtränkt ist.

Dieser wird nun mit Wasser in einer Schale auf dem Wasserbade erhitzt und die wässerige Lösung vorsichtig von einem braunen Öl, welches ungelöst bleibt, abgegossen. Man wiederholt dieses Waschen des Öls einige Male.

Beim Erkalten der Lösung scheidet sich etwa vorhandene unveränderte Salicylsäure aus und kann abfiltriert werden. Das Filtrat wird stark eingeengt und beim Erkalten krystallisiert die Pimelinsäure aus.

Vier Portionen von je 5 g Salicylsäure mit 150 g Amylalkohol und 17 g Natrium reduziert, gaben 19,2 g rohe Pimelinsäure, 4,5 g des Öls und nur Spuren von Salicylsäure.

Um die Pimelinsäure ganz rein zu erhalten, wird sie esterifiziert, der Ester mit Ätzlauge ausgeschüttelt, wodurch Salicylsäureester entfernt wird, und der Pimelinsäureester wieder verseift.

Am besten stellt man den Ester nach der Vorschrift von Perkin[1]) dar.

Die rohe Säure wird in der sechsfachen Menge absoluten Alkohols aufgelöst, $^1/_5$ Volumen konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und das Gemisch zwei Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Man giesst dann in Wasser, macht mit Natronlauge alkalisch und extrahiert mit Äther.

Nach Verdunsten des Äthers verseift man den zurückgebliebenen Pimelinsäureester durch Kochen mit überschüssigem alkoholischem Kali, destilliert den Alkohol ab, säuert mit Schwefelsäure an, extrahiert mit Äther und erhält dann die freie Pimelinsäure.

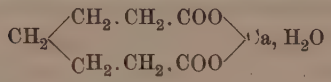
1) Jour. Soc. London, **59**, 826.

Die Pimelinsäure krystallisiert in schönen rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 105°.

Analyse: 0,2460 g Substanz gaben 0,4709 g Kohlensäure und 0,1664 g Wasser.

Berechnet für $C_7H_{12}O_7$:	Gefunden:
C = 52,50 %	52,21 %
H = 7,50	7,51

Calciumsalz der Pimelinsäure.



Pimelinsäure wird in Ammoniak gelöst, Chlorcalciumlösung hinzugefügt, und die Flüssigkeit eingedunstet. Das Calciumsalz scheidet sich in weissen blättrigen Krusten aus.

Analyse: 0,1081 g Calciumsalz, bei 100° getrocknet, gaben, durch Abrauchen mit Schwefelsäure, 0,0630 g Calciumsulfat.

Berechnet für $C_7H_{10}O_2Ca.H_2O$:	Gefunden:
Ca = 18,518 %	18,501 %

Wasserbestimmung: 0,1744 g Calciumsalz verloren allmählich durch Erhitzen auf 185° 0,0146 g Wasser.

Berechnet für 1 Mol. H_2O:	Gefunden:
H_2O = 8,333 %	8,371 %

Die Untersuchung des öligen Nebenprodukts.

Das bei der Reduktion der Salicylsäure enthaltene ölige Nebenprodukt konnte leider nicht in völlig reinem Zustande isoliert werden. Das Rohprodukt riecht stark nach Valeriansäure und ist ein Gemisch von ungesättigten und gesättigten Säuren und Valeriansäure; der Hauptbestandteil ist eine dicke, ölige, gegen Permanganat beständige Säure.

Es seien hier einige der Versuche, eine analysenreine Substanz zu erhalten, kurz mitgeteilt.

a) Das Öl wurde wiederholt mit siedendem Wasser gewaschen, um Spuren von Salicyl-, Pimelin- und Valeriansäure zu entfernen, dann getrocknet und destilliert. Bei 230° ging unter teilweiser Zersetzung ein dickes Öl über, welches in Sodalösung durch Äther von etwaigen neutralen Verunreinigungen befreit wurde. Beim Ansäuern wurde dann eine farblose Säure erhalten.

b) Eine zweite Portion des Öls wurde mit Permanganat oxydiert, um die ungesättigte Säure zu entfernen, die so gereinigte Säure mit Wasser gewaschen, um Spuren von Pimelinsäure zu beseitigen, und dann in das Kalksalz übergeführt. Dieses konnte nicht krystallisiert erhalten werden; es wurde nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol in die freie Säure zurückverwandelt. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde bei 60 mm Druck destilliert; sie gab bei 100° ein geringes Destillat (wahrscheinlich Valeriansäure); darauf stieg die Temperatur auf 200° und es ging nun ein dickes Öl bis zu 270 % über.

c) Eine dritte Portion des Öls wurde in den Methylester verwandelt, dieser mit Natronlauge gewaschen, um Spuren von Salicylsäureester zu entfernen, dann getrocknet und destilliert. Bei 170 mm Druck wurde ein Teil zwischen 220—225° aufgefangen, ein zweiter Teil zwischen 225—230°. Der Ester war gegen Permanganat unbeständig; es wurde ein Teil damit oxydiert, und das farblose Produkt analysiert: Die Analyse ergab die Prozente: C = 65,7 %, H = 10,0 %. Der andere Teil des Esters gab beim Verseifen eine ölige Säure, welche nach dem Behandeln mit Permanganat dickflüssig war; in einer Kältemischung wurde die gereinigte Substanz steif, aber nicht krystallinisch.

Die Säure gibt ein unlösliches Silbersalz und ein schwerlösliches Calciumsalz, welches bei der Analyse 14,29 % Ca gab. Diese Salze konnten nicht krystallisiert erhalten werden.

Es gelang nicht, ein Amid der Säure zu erhalten, noch wurde ein krystallinisches Produkt nach dem Erhitzen mit Brom im zugeschmolzenen Rohr erhalten.

Wegen der äusserst schwierigen Reinigung dieser Säure musste die weitere Untersuchung eingestellt werden, bis grössere Mengen davon erhalten werden.

Die Analysen dieser Säure gaben Zahlen, welche der Zusammensetzung der Hexahydrobenzoësäure entsprechen.

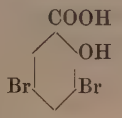
Sollte es später gefunden werden, dass in einem analogen Fall eine stereoisomere Hexahydrobenzoësäure gebildet wird, so würde die obige Säure eine eingehende Untersuchung verlohnen.

Die ersten Versuche, die Salicylsäure zu reduzieren, gaben nur geringe Ausbeute an Pimelinsäure, und es schien daher wünschens-

werth, durch Anwendung einer gebromten Salicylsäure eine Verbesserung der Ausbeute herbeizuführen. In der That wurde bei der gebromten Säure nicht nur Pimelinsäure quantitativ gebildet, sondern die Reduktion verlief auch viel leichter als bei der gewöhnlichen Salicylsäure.

Es scheint daher, dass die Hydrierung bei Austritt der Bromatome leichter vor sich geht und es ist wohl möglich, dass andere sehr schwer reduzierbare Körper durch Überführen in ihre Bromderivate im hydrierten Zustand zu erhalten sein werden. Bei der Salicylsäure gelang es später, eine gute Ausbeute zu erzielen, so dass die Notwendigkeit eines solchen Umweges nicht länger vorlag.

Reduktion der Dibromsalicylsäure.



Die Dibromsalicylsäure wurde nach der Vorschrift von Lellmann und Grothman[1]) dargestellt; die Reinigung der Säure wurde aber vereinfacht. Dastellung: In eine Lösung von 10 g Salicylsäure in 50 g Eisessig, werden unter Wasserkühlung 27 g Brom, in 10 g Eisessig aufgelöst, tropfenweise eingetragen. Nach mehrstündigem Stehen wird in viel Wasser gegossen, wobei sich die Dibromsalicylsäure als käsiger Niederschlag ausscheidet. Derselbe wird mit viel Wasser gekocht und heiss filtriert. Beim Erkalten scheidet sich die Säure amorph aus. Man löst sie nun in heisser verdünnter Essigsäure; beim Erkalten krystallisiert dann die Dibromsalicylsäure in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 222° aus.

Lellmann und Grothman reinigen die Säure durch Überführen in das Bariumsalz; als Schmelzpunkt geben sie 223° an.

Reduktion: Man verfährt nach der bei der Salicylsäure genau angegebenen Vorschrift.

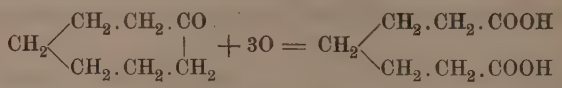
50 g Amylalkohol werden zum Sieden erhitzt und 4 g Dibromsalicylsäure, in 100 g Amylalkohol aufgelöst, hinzugetropft. Man braucht etwa 20 g Natrium.

Bei einem Versuche wurden 1,4 g Pimelinsäure erhalten, neben einer sehr geringen Menge Salicylsäure; bei einem zweiten Versuche wurden 1,7 g Pimelinsäure und keine Salicylsäure erhalten. Dieses Letztere entspricht 80 % der berechneten Menge.

1) Ber. 17, 2727.

Normale Pimelinsäure ist nach folgenden Methoden erhalten worden:

Zuerst von Schorlemmer und Dale[1]) im Jahre 1874 durch Oxydation von Suberon mit Salpetersäure:



Drei Jahre später wurde sie von Baeyer[2]) dargestellt, durch Reduktion der Furonsäure mit Jodwasserstoff und Phosphor:

Im Jahre 1884 wurde sie von Geuther und Hell[3]) bei der Oxydation von Ricinusöl mit Salpetersäure erhalten und im selben Jahre fanden Haitinger und Lieben[4]), dass Pimelinsäure bei der Reduktion der Hydrochelidonsäure mit Jodwasserstoff entsteht.

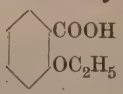
Keine dieser Methoden kann zur Darstellung grösserer Mengen der Säure angewendet werden, und die beste bis jetzt angegebene Vorschrift rührt von W. H. Perkin jun.[5]), aus dem Jahre 1885 her.

Aus 2 Mol. Natriummalonsäureester und 1 Mol. Trimethylenbromid erhielt er Pentan ω_2-ω_2-Tetracarbonsäureester, welcher bei der Verseifung mit alkoholischem Kali Pimelinsäure lieferte:

$$(COOC_2H_5)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(COOC_2H_5)_2$$
$$COOH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$$

Die Darstellung der Pimelinsäure aus Salicylsäure, wie in der vorliegenden Untersuchung mitgeteilt, gibt eine sehr gute Ausbeute an reiner Säure, und ist viel billiger als die Perkin'sche Methode.

Reduktion der Äthylsalicylsäure.



4 g Äthylsalicylsäure werden mit 20 g Natrium und 200 g Amylalkohol wie gewöhnlich reduziert.

1) Ber. **7**, 806.
2) Ber. **10**, 1358.
3) Ber. **17**, 2212.
4) Monatsheft **5**, 358.
5) Ber. **18**, 3429; Jour. Soc. **59**, 826.

Nach Abheben des Amylalkohols, Ansäuern und Ausziehen mit Äther wurde ein hellgelbes Öl erhalten. Dasselbe wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei es farblos überging. Das Destillat wurde mit Äther extrahiert und das Lösungsmittel verdunstet; der Rückstand erstarrte selbst in einer Kältemischung nicht.

Da das Öl sauer reagiert, wurde es in Ammoniak gelöst und die alkalische Lösung mit Äther extrahiert, um etwa vorhandene neutrale Substanz zu entfernen.

Nach Zusatz von Chlorcaliumlösung und Erhitzen auf dem Wasserbade schied sich ein blättriges Calciumsalz aus. Dasselbe ist in Wasser ziemlich schwer löslich, krystallisiert aber aus 80 % Alkohol in schönen atlasglänzenden Krystallen.

Analyse: 0,0697 g Salz bei 120° getrocknet, lieferten durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0322 g Calciumsulfat.

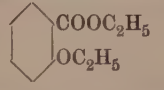
Berechnet für hexahydrobenzoësauren Kalk $(C_6H_5.H_6.COO)_2Ca$:	Gefunden:
Ca = 13,605 %	13,587 %

Die ölige Säure war also Hexahydrobenzoësäure, sie roch nach Valeriansäure und ihr Caliumsalz war identisch mit dem von Aschan[1]) schon beschriebenen.

Der Rückstand bei der Wasserdampfdestillation gab 0,7 g gereinigte Pimelinsäure.

4 g Äthylsalicylsäure gaben 1,4 g hexahydrobenzoësauren Kalk, entsprechend 1,07 g freier Hexahydrobenzoësäure; berechnet 3,7 g.

Reduktion des Äthylsalicylsäureäthylesters.



Zur Reduktion von 4 g Ester wurden 160 g Amylalkohol und 16 g Natrium gebraucht.

Der Ätherextrakt gab 2,7 g des gelben Öls, welches durch Destillation mit Dampf und Überführen in das Kalksalz gereinigt wurde.

Analyse: 0,1281 g Calciumsalz bei 120° getrocknet gaben 0,0593 g Calciumsulfat.

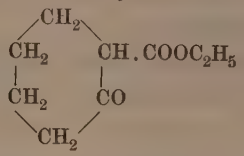
Berechnet für hexahydrobenzoësauren Kalk $(C_6H_{11}COO)_2Ca$:	Gefunden:
Ca = 13,605 %	13,610 %

1) Ann. **271**, 263.

Bei dieser Reduktion wurden 0,3 g Pimelinsäure erhalten. Das Calciumsalz wog 1,8 g, gleich 1,38 g freier Hexahydrobenzoësäure.

Bei einem zweiten Versuche gaben 4 g Ester 0,6 g Pimelinsäure und 1,7 g Calciumsalz, entsprechend 1,3 g Hexahydrobenzoësäure, während die berechnete Menge Hexahydrobenzoësäure 2,6 g beträgt.

Spaltung des β-Ketohexahydrobenzoësäureäthylesters.



2 g Ester in Amylalkohol aufgelöst, wurden mit 12 g Natrium reduziert. Nach dem Trennen und Aufarbeiten in der schon beschriebenen Weise wurden 1,4 g Pimelinsäure erhalten ohne irgend welche Nebenprodukte: etwa 80 % der Theorie.

Über hydrierte Naphtalinderivate.

Die Untersuchungen von Bamberger über die Reduktion des Naphtalins [1]), der Naphtole [2]) und der Naphtylamine [3]), und von Baeyer über die hydrierten Naphtoësäuren [4]), lehren, dass bei Anwendung von Natriumamalgam, Di- und Tetrahydroderivate zu erhalten sind; dass durch Natrium in Amylalkohollösung Tetrahydroderivate gewonnen werden und schliesslich, dass durch sehr energische Reduktion mittelst Jodwasserstoff und Phosphor, Hexa-, Octo- und sogar Dekahydrüre entstehen.[5])

In den Di- und Tetrahydroderivaten befinden sich die hinzugetretenen Wasserstoffatome immer in demselben Kern, während der nicht angegriffene Kern seinen aromatischen Charakter unverändert beibehält. Daher können aus jedem Naphtalinderivat zwei hydrierte Verbindungen entstehen, je nachdem sich der Wasserstoff an den schon substituierten oder an den nicht substituierten Kern anlagert; und bei der Reduktion entstehen gewöhnlich beide Verbindungen gleichzeitig.

Treten die Wasserstoffatome an den schon substituierten Kern, so erhält man ein sogenanntes „alicyclisches" Derivat, das sich ganz so verhält wie eine aliphatische Verbindung; wird aber der nichtsubstituierte Kern hydriert, so entsteht ein „aromatisches" Hydroderivat, welches zwar einen alicyclischen Ring enthält, dessen Substituent jedoch sich vollkommen aromatisch verhält.

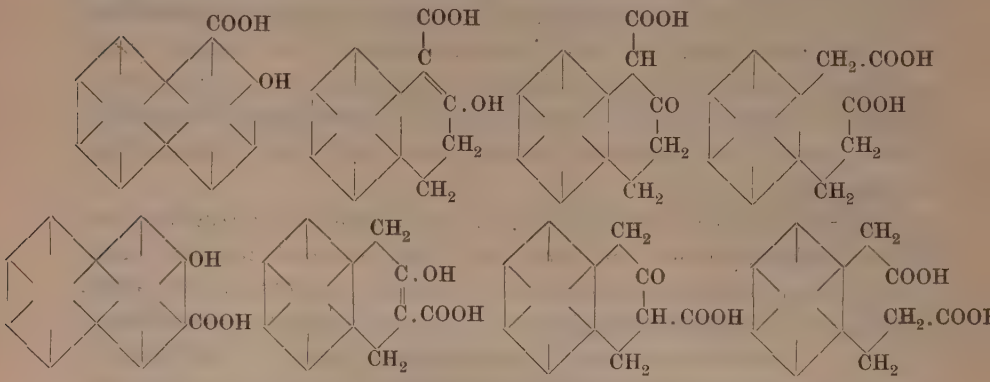
Beispiele dieser Gesetzmässigkeiten sind die ac- und ar-Tetrahydronaphtylamine und die ac- und ar-Tetrahydronaphtole, in welchen

1) Ber. 23, 1561.
2) Ber. **23**, 885, 1129.
3) Ber. **22**, 769.
4) Ann. **266**, 169.
5) Wreden Znatowicz, Jour. Russ. Chem. Ges. **8**, 149; **9**, 183.

die charakteristische Gruppe sich bei den alicyclischen Derivaten als aliphatischer, bei den aromatischen Derivaten in unveränderter Weise als Benzolsubstituent kennzeichnet.

Bei der Hydrierung der Ortho-oxy-carbonsäuren der Naphtalinreihe mit Natrium in Amylalkohol war es ein Leichtes, die beiden β-Oxysäuren zu reduzieren; α-Oxy-β-naphtoësäure wurde aber nicht angegriffen, selbst bei Anwendung um 10 g Natrium auf 1 g Säure.

Der Mechanismus der Reduktion der β-Oxysäuren ist ganz derselbe wie bei der Salicylsäure. Beide Säuren addiren wahrscheinlich zuerst zwei Wasserstoffatomen an den substituierten Kern, wobei zwei verschiedene Dihydro-oxynaphtoësäuren entstehen; diese lagern sich in die Ketoform um unter Bildung zweier β-Keto-tetrahydro-naphtoësäuren und schliesslich lagern diese Wasser in der Weise an, dass aus beiden dieselbe Phenylen-essig-propionsäure entsteht:



Ebenso wie bei der Reduktion der Salicylsäure keine Hexahydrosalicylsäure aufgefunden werden konnte, wurde auch hier keine Tetrahydro-oxynaphtoësäure erhalten. Es scheint daher, dass die Dihydrosäure sich sofort in die gesättigte Ketoform umlagert, welche dann leicht eine Ringsprengung gestattet.

Constitution der Ortho-β-Oxynaphtoësäuren.

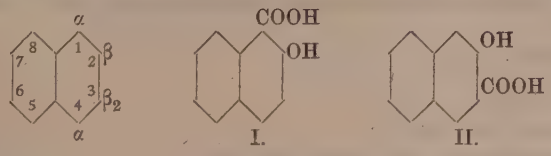
Die Constitution der Naphtolcarbonsäuren ist in letzterer Zeit eine vielumstrittene Frage gewesen; und da die vorliegende Untersuchung die Beziehungen zwischen den beiden Ortho-β-Oxynaphtoësäuren klar legt, so ist eine Zusammenstellung der Beweise der Constitution dieser Säuren hier am Platz.

Nach der K o l b e 'schen Salicylsäuresynthese entstehen aus β-Naphtol zwei β-Oxy-naphtoësäuren.[1]) Bei Einwirkung von flüssiger Kohlensäure auf trockenes β-Naphtolnatrium und Erhitzen in Autoclaven auf 130° entsteht in theoretischer Ausbeute eine Säure vom Schmelzpunkt 156°; hält man dagegen die Temperatur constant über 230°, so bildet sich eine gelbe Säure, die bei 216° schmilzt.

Die β-Oxynaphtoësäure, Schmelzpunkt 156°, zerfällt leicht in Kohlensäure und β-Naphtol beim Kochen mit Wasser oder Alkohol; erhitzt man sie langsam, so beginnt schon bei 124—125° eine regelmässige Kohlensäureentwicklung.

Die β-Oxynaphtoësäure, Schmelzpunkt 216°, ist dagegen sehr beständig; aus heissem Wasser krystallisiert sie in prachtvoll gelbgefärbten Blättchen.

Aus der Synthese dieser Säure würde man a priori schliessen, dass in ihnen die Oxy- und Carboxylgruppen benachbart sind, wie in der Salicylsäure. Sie würden dann durch die Formeln I und II zu repräsentieren sein:



1) Schmitt und Burkard, Ber. **20**, 2699.

Bishop, Claisen und Sinclair[1]) haben darauf aufmerksam gemacht, dass für diese Säuren auch eine Ketoformel möglich ist. Wird nämlich Oxymethylencampher $C_8H_{14}\begin{cases}C:CHOH\\|\\CO\end{cases}$ mit Chromsäure oxydiert, so entsteht Campherchinon $C_8H_{14}\begin{cases}CO\\|\\CO\end{cases}$. Nun gibt β-Naphtolaldehyd — der Aldehyd der Säure Schmelzpunkt 156° — bei der Oxydation mit Chromsäure nicht diese Säure, sondern Naphtochinon: $C_8H_6\begin{cases}C.COH\\|\\C.OH\end{cases} \longrightarrow C_8H_6\begin{cases}CO\\|\\CO\end{cases}$; dieser Aldehyd kann daher auch die folgende Constitution besitzen: $C_8H_6\begin{cases}C:CHOH\\|\\CO.\end{cases}$

Der Camphersäureester enthält keine nachweisbare Hydroxylgruppe, und nach seinen Eigenschaften muss er die Formel $C_8H_{14}\begin{cases}CH.COOC_2H_5\\|\\CO\end{cases}$ besitzen.

Die Ester der Oxynaphtoësäuren sind in dieser Hinsicht noch nicht untersucht worden; die Ketoformel, für die Säuren: $C_8H_6\begin{cases}CH.COOH\\|\\CO\end{cases}$ ist wohl denkbar, aber bis jetzt nicht experimentell bewiesen.

Constitution der β-Oxynaphtoësäure, Schmelzpunkt 156°.

1. Behandelt man sie mit Phosphorpentachlorid und reduziert die entstandene Chlornaphtoësäure mit Natriumamalgam, so entsteht α-Naphtoësäure;[2]) daher ist die Carboxylgruppe in α-Stellung.

2a. Aus β-Naphtol entsteht nach der Reimer'schen Chloroform-Reaktion β-Naphtolaldehyd, welches mit Ätzkali geschmolzen, die β-Oxynaphtoësäure Schmelzpunkt 156° liefert. Aus dem β-Naphtolaldehyd entsteht nach der Perkin'schen Reaktion Naphtocumarin[3]) $C_{10}H_6\begin{cases}O\\CH:CH\end{cases}CO.$

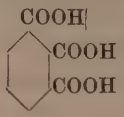
2b. Diese Säure Schmelzpunkt 156° liefert nach Kostanecki[4]), bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid ein Dinaphtoxanthon $C_{10}H_6\begin{cases}O\\CO\end{cases}C_{10}H_6.$

1) Ann. **281**, 314.
2) H. Rabe, Ber. **22**, 392.
3) G. Kauffmann, Ber. **15**, 804; **16**, 683.
4) Ber. **25**, 1642.

Die Oxy- und Carboxylgruppen sind also benachbart; die Säure liefert α-Naphtoësäure und entsteht auch aus β-Naphthol: β-Oxynaphtoësäure, Schmelzpunkt 156°, ist daher β-Oxy-α-Naphtoësäure, Formel I.

Constitution der β-Oxynaphtoësäure, Schmelzpunkt 216°.

Die Constitution dieser Säure ist neuerdings vielfach erörtert worden, hauptsächlich auf Grund der Versuche von Hosaeus[1]). Hosaeus fand, dass durch Oxydation der Säure mit Permanganat in alkalischer Lösung, Hemimellithsäure



entsteht.

Diese Säure wurde analysiert und identisch gefunden mit der von Baeyer dargestellten Hemimellithsäure. Nach dieser Reaktion kann also die Carboxylgruppe nicht in demselben Kern mit der Oxygruppe sein.

Hosaeus fand weiter, dass durch Ersetzen der —OH-Gruppe mit Chlor und Reduktion mit Natriumamalgam, α-Naphtoësäure vom Schmelzpunkt 160° entsteht.

Aus diesen Versuchen schloss er, dass die Carboxylgruppe in α-Stellung, die Oxygruppe in Stellung 5 oder 8 des anderen Kerns sich befinden.

Die Versuche von Hosaeus mit Kaliumpermanganat wurden von Schmid[2]), Schöpff[3]) und Kostanecki[4]) wiederholt; sie erhielten alle Phtalsäure, aber keine Hemimellithsäure; und Gradewirtz[5]) hat gezeigt, dass die bei der Ersetzung der —OH-Gruppe mit Wasserstoff entstandene Säure nicht α-Naphtoësäure, sondern die stabile, von Baeyer dargestellte Dihydro-β-Napthoësäure ist, welche auch bei 160° schmilzt.

Vorläufig liegen also folgende Beweise der Constitution dieser Oxynaphtoësäure vor:

1. Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert Phtalsäure; daher sind —OH und —COOH-Gruppen in demselben Kern.

---

1) Ber. **26**, 665.
2) Ber. **26**, 1114.
3) Ber. **26**, 1121.
4) Ber. **26**, 2897.
5) Ber. **27**, 2621.

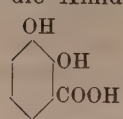
2a. Die Säure liefert ein Dinaphtoxanthon[1]) $C_{10}H_6\langle{}^{\beta O \beta}_{\underset{\beta_2}{CO}}\rangle C_{10}H_6$ verschieden von dem aus der anderen Säure enthaltenen Xanthon.

2b. Erhitzt man die Säure mit Anilin, so entsteht Phenylnaphtylaminorthocarbonsäure $C_{10}H_6\langle{}^{NH.C_6H_5}_{COOH}$; diese Säure liefert mit Schwefelsäure Phenonaphtacridon[2]) $C_{10}H_6\langle{}^{NH}_{CO}\rangle C_6H_4$, ganz analog der Bildung von Acridon aus Phenylanthranilsäure.

Nun können nur Orthoderivate Xanthone oder Acridone bilden, daher sind —OH und —COOH-Gruppen in dieser β-Oxynaphtoësäure benachbart, und die Carboxylgruppe muss entweder in Stellung 1 oder 3 sein.

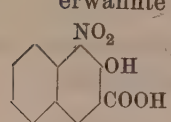
3a. Mit Natriumnitrit liefert die Säure 1 Nitroso-, 2,3 oxynaphtoësäure $C_{10}H_5(O.NOH)COOH$; mit Hydroxylamin entsteht hieraus Orthonaphtalindioximanhydridcarbonsäure[3]) $C_{10}H_5\begin{matrix}=N\\=N\\-COOH\end{matrix}\rangle O$

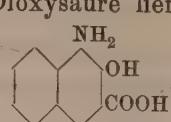
3b. Durch Reduktion dieses Oximanhydrids erhielt Möhlau[4]) die Amidoverbindung, welches sich in eine Dioxynaphtoësäure

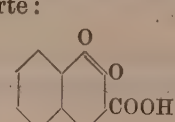


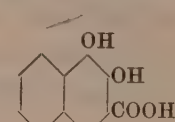
überführen liess; und diese Dioxysäure ist identisch mit dem Produkt aus β-Naphtohydrochinonnatrium und Kohlensäure.

3c. Dieselbe Dioxynaphtoësäure erhielt Hirsch[5]) aus dem Nitrooxynaphtoësäuremethylester auf folgendem Umweg: Die Nitrosäure wurde zur Amidosäure reduziert und die Amidosäure mit Kaliumbichromat oxydiert, wobei β-Naphtochinoncarbonsäureester entstand, welches nun nach dem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure und darauffolgender Verseifung die erwähnte Dioxysäure lieferte:





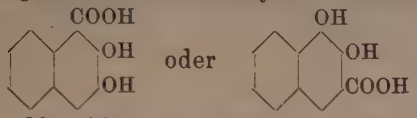




1) St. v. Kostanecki, Ber. **25**, 1642.
2) M. Schöpff, Ber. **26**, 1121.
3) St. v. Kostanecki, Ber. **26**, 2897.
4) Ber. **26**, 3065.
5) Ber. **26**, 1176.

In dem Dioximanhydrid müssen die beiden Stickstoffatome, in der Dioxysäure die beiden —OH-Gruppen benachbart sein: denn die ursprüngliche —OH-Gruppe befindet sich in β-Stellung und ist es nachgewiesen worden, dass die —OH und —COOH-Gruppen benachbart sind.

Diese Bedingungen kommen sowohl in Formel I als in II zum Ausspruch, da die Dioxysäure entweder



sein kann.

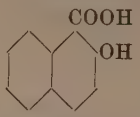
Obwohl es nun also sehr wahrscheinlich ist, dass die bei 216° schmelzende Säure, β-Oxy-β-Naphtoësäure ist, gibt es keinen direkten experimentellen Beweis hierfür. Nimmt man aber an, dass die Säure, Schmelzpunkt 156°, Formel I besitzt — was aber nur auf dem einen Versuch von Rabe basiert — dann besitzt die gelbe Säure, Schmelzpunkt 216°, Formel II.

Die Beziehungen zwischen beiden Säuren wird nun durch die vorliegende Untersuchung völlig klar gelegt.

Wird die bei 156° schmelzende Säure in Äthylalkohollösung mit Natrium reduziert, so ist das Hauptprodukt Phenylenessigpropionsäure. Dieselbe Säure entsteht bei der Reduktion der anderen Säure, Schmelzpunkt 216°, in Amylalkohollösung wie schon vorher eingehend gezeigt wurde.

Wird daher die Formel irgend einer der beiden Ortho-β-Oxynaphtoësäuren experimentell bewiesen, so ist die Constitution der anderen sofort gegeben.

Reduktion der β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 156°.

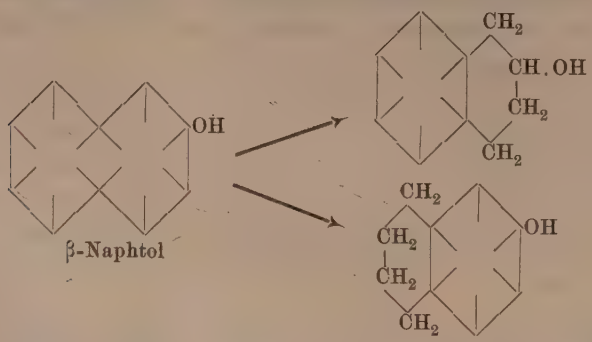


Da diese Säure sehr unbeständig ist und leicht Kohlensäure abspaltet beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, war es zu erwarten, dass β-Naphtol oder die Reduktionsprodukte desselben bei der Reduktion der Säure auftreten würden.

Reduziert man die Säure mit Natrium in Amylalkohol, so erhält man, da die Temperatur auf 130—150° steigt, fast ausschliesslich die Reduktionsprodukte des β-Naphtols neben Spuren eines neuen Körpers.

Reduziert man dagegen vorsichtig in Äthylalkohol, so wird nur etwa die Hälfte der Säure in β-Naphtol umgewandelt.

Vor einigen Jahren haben Bamberger und Lodter[1]) und Bamberger und Kitschelt[2]) β-Naphtol mit Natrium in amylalkoholischer Lösung reduziert und dabei alicyclisches Tetrahydro-β-Naphtol und aromatisches Tetrahydro-β-Naphtol erhalten.



Aus 100 g β-Naphtol erhielten sie etwa 30 g der alicyclischen Verbindung und 9 g der aromatischen Verbindung.

Reduktion: 5 g β-Oxynaphtoësäure, Schmelzpunkt 156°, wurden in 100 g absolutem Alkohol gelöst und in der Kälte 10 g Natrium

1) Ber. **23**, 197.
2) Ber. **23**, 885.

zugegeben. Es wurde der schon beschriebene Apparat dazu benutzt.

Nach Zugabe des Natriums entstand eine tiefblaue Färbung; dieselbe verschwand aber bald und die Flüssigkeit war dann hellgelb. Nach zwanzig Minuten war das Natrium aufgelöst; nun wurden noch 5 g zugegeben und der Kolben langsam erhitzt. Die Temperatur war auf 105° gestiegen, ehe diese letzte Portion Natrium aufgelöst war. Zum Schluss wurden 10 g Natrium und 100 g Äthylalkohol hinzugegeben; die Flüssigkeit wurde bald durchsichtig, aber das Kochen wurde fortgesetzt bis das Natrium vollständig verschwunden war.

Auf 5 g Säure kamen so 25 g Natrium und 200 g Äthylalkohol. Die höchste beobachtete Temperatur war 108° und die Dauer der Reduktion zwei Stunden.

Zwei Portionen Säure wurden gleichzeitig reduziert, die Flüssigkeiten wurden dann vereinigt und zusammen weiter verarbeitet, wie folgt:

Zu der noch heissen Flüssigkeit wurde Wasser zugegeben und das Gemisch in einem Dampfstrome destilliert. Zuerst ging Alkohol über; so wie das Destillat milchig wurde, wurde die Vorlage gewechselt, und die Destillation wurde fortgesetzt bis das Destillat wieder klar überging.

Von dem ersten Destillat wurde der Alkohol abdestilliert und der geringe ölige Rückstand mit dem wässerigen Destillat vereinigt.

Letzteres wurde nun mit Kochsalz gesättigt, mit Äther extrahiert und der Äther abdestilliert: er hinterliess 2 g eines gelben Öls.

Die alkalische Flüssigkeit in dem Destillationskolben wurde auch mit Äther extrahiert und so 1 g eines braunen öligen Rückstandes erhalten. Diese beiden öligen Flüssigkeiten wurden zusammen mit Wasserdampf destilliert und lieferten 2 g einer gelblichen dicken Flüssigkeit und einen Rückstand von hartem schwarzen Harz.

In der alkalischen Flüssigkeit konnten jetzt nur solche Körper vorhanden sein, welche entweder eine Carboxylgruppe oder eine aromatische Hydroxylgruppe enthielten.

Diese Lösung wurde nun angesäuert, mit Soda wieder alkalisch gemacht, und mit Äther extrahiert. Es wurde 1 g eines braunen Öls erhalten.

Die mit Soda alkalisch gemachte Flüssigkeit wurde nun mit Salzsäure angesäuert und mehrmals mit Äther extrahiert; der Äther gab einen festen braunen Rückstand. Dieser Rückstand wurde mit Wasser gekocht, filtriert, mit Tierkohle behandelt, wieder filtriert und auf ein geringes Volumen eingedampft. Beim Erkalten schieden sich 5,1 g einer krystallinischen Substanz aus, welche nach mehrmaligen

Umkrystallisieren aus Wasser gut ausgebildete hexagonale Prismen von Schmelzpunkt 139° gab.

Dieser Körper ist die Phenylenessigpropionsäure, welche weiter unten genauer beschrieben werden soll.

Das dicke, aus der Ätzalkali-Lösung erhaltene Öl wurde destilliert; es ging vollständig zwischen 260—265° über und war fast farblos.

Diese Flüssigkeit kann weder Säure sein, noch kann sie eine aromatische Hydroxylgruppe enthalten, da sie aus einer Atzkalilösung gewonnen wurde.

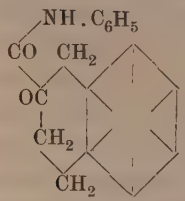
Nun hat Bamberger aber gezeigt, dass ein alicyclischer Ring sich ganz wie eine aliphatische Kette verhält, und dass eine Hydroxylgruppe in einem hydrierten Kern sich nicht mit Ätzlauge verbindet.

Das alicyclische Tetrahydro-β-Naphtol wird von Bamberger und Lodter[1]) wie folgt beschrieben: „Ein farbloses äusserst zähflüssiges fluorescenzfreies Öl von salbenähnlichem Geruch, welches unter einem Druck von 716 mm unzersetzt bei 264° siedet. In Wasser ist es sehr wenig löslich, ganz unlöslich ist es in Alkalien."

Dies stimmt ganz genau mit den Eigenschaften der oben beschriebenen Flüssigkeit überein.

Die Identität wurde ferner bewiesen durch Bildung des charakteristischen Urethans.

ac. β-Tetrahydronaphtylphenylurethan.



1 Mol. Substanz wurde mit 1 Mol. Phenylisocyanat gemischt und über Schwefelsäure aufbewahrt. Das krystallinische Urethan bildete sich sehr langsam, aber nach 10 Tagen war das Gemisch vollkommen erstarrt.

Die Substanz wurde im gleichen Volumen heissen Alkohols gelöst; nach längerem Stehen schieden sich schöne farblose Nadeln aus. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol wurden prachtvoll atlasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 99° erhalten.

Bamberger gibt als Schmelzpunkt des Urethans 98,5° an.

---

1) Ber. **23**, 207.

Das braune Öl aus der Sodalösung wurde mit Dampf destilliert, das Destillat ausgeäthert und beim Abdunsten des Äthers wurden 0,3 g einer krystallisierten Substanz erhalten.

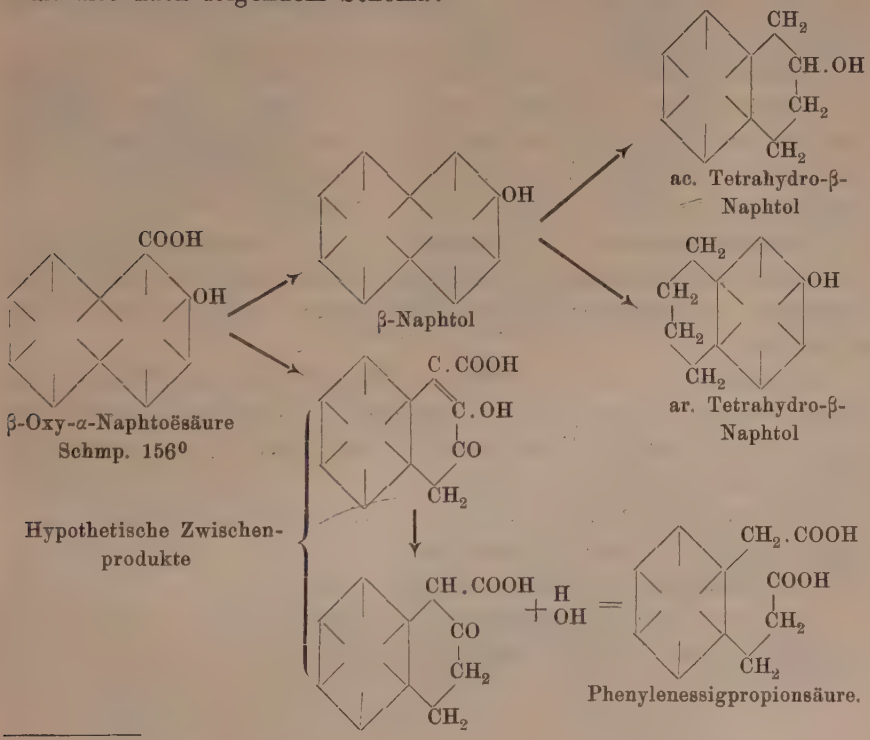
Nach Umkrystallisieren aus Benzol bestand dies aus schönen, bräunlichen Blättchen, die unter dem Mikroskop mit farblosen glänzenden Nadeln gemischt waren. Die Substanz gab alle Reaktionen des β-Naphtols, aber beim Erhitzen schmolz ein Teil bei 57—58°, während der Rückstand bei 122° schmolz, dem richtigen Schmelzpunkt des β-Naphtols.

Für das aromatische Tetrahydro-β-Naphtol fanden Bamberger und Kitschelt[1]), dass es in Nadeln krystallisiert und bei 58° schmilzt.

Die erwähnte Substanz besteht also höchst wahrscheinlich aus etwas ar. Tetrahydro-β-Naphtol mit unverändertem β-Naphtol.

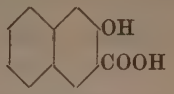
Die sehr geringe Menge des ar. Hydrierten-β-Naphtols ist erklärlich, wenn man bedenkt, dass es aus β-Naphtol mit einer Ausbeute von nur 9% erhalten wird.

Die Reduktion der β-Oxynaphtoësäure, Schmelzpunkt 156°, verläuft also nach folgendem Schema:



1) Ber. **23**, 885.

Reduktion der β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216°.



Diese Säure ist sehr beständig und selbst in Amylalkohol schwer reduzierbar. Am besten arbeitet man in möglichst concentrierter alkalischer Lösung nach folgender Vorschrift:

50 g Amylalkohol werden in dem schon beschriebenen Apparat zum Sieden erhitzt und mit 10 g Natrium in grossen Stücken versetzt. Man lässt dann 10 g Säure, in 250 g Amylalkohol gelöst, langsam in die concentrierte Natriumamylatlösung hineintropfen und gibt immer mehr Natrium hinzu, wenn sich die frühere Portion fast aufgelöst hat.

Nach drei Stunden ist die Lösung zwar klar, aber die Reduktion ist noch nicht beendet; es sind etwa 40 g Natrium schon angewendet worden, man gibt noch 20 g Natrium hinzu und 150 g Amylalkohol, um dasselbe aufzulösen.

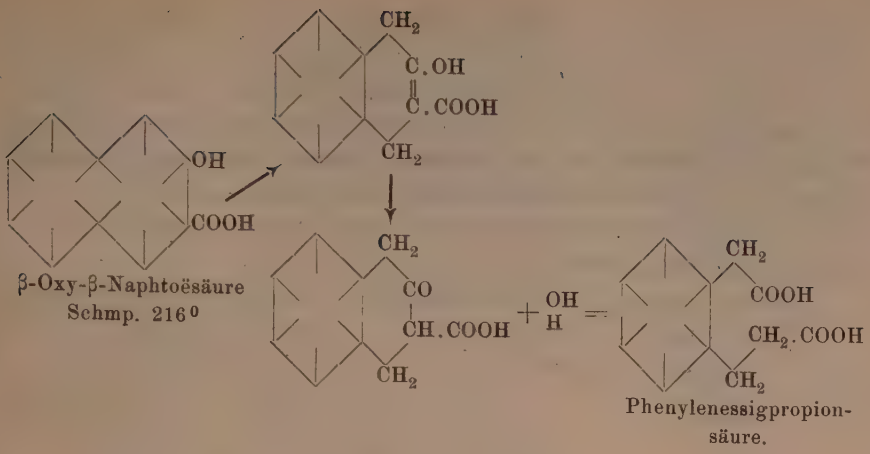
Für die Reduktion von 10 g Säure braucht man also 60 g Natrium und 400 g Amylalkohol; man hält die Temperatur bei 160—165°; Dauer 5—6 Stunden.

Nachdem sich der Kolbeninhalt auf 100° abgekühlt hat, gibt man das gleiche Volumen Wasser hinzu. Nach dem völligen Erkalten hebt man die Amylalkoholschicht ab, wäscht dieselbe mehrmals mit Wasser und vereinigt das Waschwasser mit der alkalischen Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade concentriert, bis der Amylalkoholgeruch verschwunden ist, mit Salzsäure angesäuert und nach dem Erkalten mehrmals mit Äther extrahiert. Beim Abdestillieren hinterlässt der Äther einen braunen, bald fest werdenden Rückstand.

Man kocht denselben mit Wasser, lässt erkalten und filtriert von etwas braunem Harz und unveränderter β-Oxynaphtoësäure ab. Letztere ist in kaltem Wasser unlöslich und lässt sich so leicht von dem löslichen Reduktionsprodukt trennen.

Das gelbliche Filtrat wird mit Tierkohle gekocht, filtriert und auf ein kleines Volumen eingedunstet. Es scheiden sich bald farblose, büschelförmig angeordnete Krystalle aus.

Aus 10 g β-Oxynaphtoësäure, Schmelzpunkt 216°, erhält man 7,5 g ganz reine Phenylenessigpropionsäure:



Diese neue Säure krystallisiert aus Wasser in schönen Büscheln wohlgeformter farbloser hexagonaler Prismen. Sie schmilzt bei 139°.

In kaltem Wasser ist sie nicht schwer löslich, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Äther.

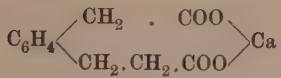
Die Analyse gab auf die Formel $C_{11}H_{12}O_4$ stimmende Zahlen.

0,1976 g Substanz gaben 0,4599 g Kohlensäure und 0,1047 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C = 63,461 %	63,475 %
H = 5,769	5,889

Salze der Phenylenessigpropionsäure:

Calciumsalz

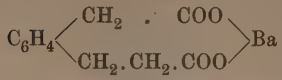


Man löst die Säure in Wasser, neutralisiert mit Ammoniak und versetzt mit Chlorcalcium. Das Kalksalz scheidet sich als feines weisses Pulver aus. Es ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisiert daraus beim langsamen Verdunsten in farblosen viereckigen Prismen. Es enthält kein Krystallwasser.

Analyse: Die bei 110° getrocknete Substanz wurde mit Schwefelsäure abgeraucht. 0,0887 g Kalksalz gaben 0,0487 g Calciumsulfat.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_4Ca$:	Gefunden:
Ca = 16,26 %	16,14 %.

Bariumsalz



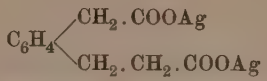
Man löst die Säure in viel Wasser, kocht mit Bariumcarbonat, filtriert und dunstet auf ein kleines Volumen ein; das Bariumsalz scheidet sich als mikrokrystallinisches Pulver aus.

Analyse: Die Substanz wurde bei 110° getrocknet und in Bariumsulfat übergeführt.

0,1709 g gaben 0,1165 g schwefelsaures Barium.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_4Ba$:	Gefunden:
Ba = 39,941 %	40,082 %

Silbersalz



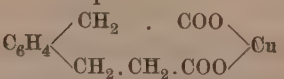
Man neutralisiert die Säure mit Ammoniak und versetzt mit Silbernitrat. Es scheidet sich ein weisser amorpher Niederschlag aus; derselbe wurde mit Wasser gewaschen, bei 110° getrocknet und analysiert.

Analyse: 0,1835 g Substanz gaben beim Glühen 0,0940 g Silber.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_4Ag_2$:	Gefunden:
Ag = 51,184 %	51,226 %

Im trocknen Zustande wird das Salz nur sehr langsam am Lichte geschwärzt.

Kupfersalz

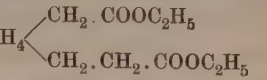


Dasselbe wird als hellgrüner amorpher Niederschlag erhalten beim Versetzen der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes mit Kupferacetat. Es ist in Wasser und Alkohol ganz unlöslich.

Analyse: 0,0690 g Salz, bei 110° getrocknet, gaben beim Glühen 0,0203 g Kupferoxyd.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_4Cu$:	Gefunden:
Cu = 23,430 %	23,461 %

Phenylenessigpropionsäurediäthylester.



Der Ester wird wie gewöhnlich durch Einleiten von Salzsäuregas in die absolutalkoholische Lösung der Säure dargestellt. Nach dem

Sättigen erwärmt man eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Der Alkohol wird abdestilliert, die zurückgebliebene Flüssigkeit mit Natriumcarbonat neutralisiert und in Äther aufgenommen. Man trocknet die Ätherlösung mit Kaliumcarbonat, destilliert den Äther ab und fractioniert im Vacuum. Bei einem Druck von 40 mm geht eine farblose Flüssigkeit zwischen 210—212° über.

Der Ester bildet ein dickes, farbloses, angenehm riechendes Öl.

Analyse: 0,2150 g Substanz gaben 0,5387 g Kohlensäure und 0,1482 g Wasser.

Berechnet für $C_{15}H_{20}O_4$:	Gefunden:
C = 68,181 %	68,333 %
H = 7,575	7,658

Nitrophenylenessigpropionsäure.

$$NO_2.C_6H_4\begin{cases}CH_2.COOH\\CH_2.CH_2.COOH\end{cases}$$

Phenylenessigpropionsäure wurde in concentrierter Schwefelsäure aufgelöst und unter constantem Umrühren die berechnete Menge gepulvertes Kaliumnitrat langsam eingetragen; dabei wurde das Nitrierungsgemisch durch eine Kältemischung abgekühlt. Nach einer halben Stunde wurde auf Eis gegossen, wobei sich die Nitroverbindung als weisser Niederschlag ausschied.

Die Flüssigkeit, in welcher das Nitroprodukt suspendiert war, wurde mehrmals mit Äther extrahiert, der Äther abdestilliert, der Rückstand in heissem Wasser gelöst und mit Tierkohle gekocht, um etwas Harz zu entfernen, filtriert und auf ein geringes Volumen eingedunstet.

Beim Erkalten schied sich die Verbindung in feinen Blättchen aus. Dieselben wurden nochmals aus heissem Wasser umkrystallisiert.

7 g Phenylenessigpropionsäure gaben 7 g Nitroverbindung.

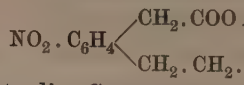
Nitrophenylenessigpropionsäure bildet schöne, glänzende, farblose Blättchen, die bei 172° schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem, leicht in Alkohol und Äther.

Analyse: 0,3834 g Substanz lieferten 18,6 ccm Stickstoff bei 12,5° und 710 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_6N$:	Gefunden:
N = 5,533 %	5,347 %

Salze der Nitrophenylenessigpropionsäure.

Silbersalz:

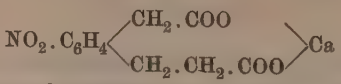


Man neutralisiert die Säure mit Ammoniak und versetzt mit Silbernitrat; es scheidet sich das Silbersalz in weissen Schuppen aus. Beim Erhitzen verpufft es leicht, doch lässt sich dies durch sehr vorsichtiges Erwärmen vermeiden.

Analyse: 0,1624 g Substanz gaben 0,0751 g Silber.

Berechnet für $C_{11}H_9O_6NAg_2$:	Gefunden:
Ag = 46,252 %	46,243 %

Calciumsalz:



Dasselbe fällt als schwerlösliches amorphes Pulver aus der neutralen Lösung der Säure in Ammoniak, bei Zusatz von Chlorcalcium, aus.

Analyse: Die Substanz wurde bei 110° getrocknet; 0,0945 g gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0433 g Calciumsulfat.

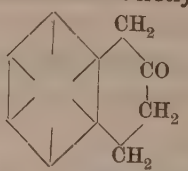
Berechnet für $C_{11}H_9O_6NCa$:	Gefunden:
Ca = 13,745 %	13,476 %

Das Bariumsalz ist ein sehr schwer lösliches amorphes Pulver.

Das Kupfersalz wird als hellgrünes Pulver erhalten durch Zusatz von Kupferacetat zur Lösung des Ammoniaksalzes. Es wurde versucht, dieses Salz durch Glühen zu analysieren, aber es verpuffte immer heftig beim Erhitzen.

Es gelang nicht, durch Reduktion der Nitrophenylenessigpropionsäure eine fassbare Amido- oder Oxyverbindung zu erhalten: Zinn und Salzsäure, Eisenvitriol und Ammoniak, alkoholisches Schwefelammonium und Zinnchlorür gaben alle nur eine dicke, braune, unlösliche, schmierige Masse, aus der eine krystallisierte Verbindung nicht gewonnen werden konnte; auch ein salzsaures Salz liess sich nicht darstellen.

β-Ketotetrahydronaphtalin aus Phenylenessigpropionsäure.



Zur Darstellung desselben wurde das trockene Kalksalz der Phenylenessigpropionsäure aus einer kleinen Glasretorte destilliert.

Das gelbe Destillat wurde mit überschüssiger Natriumbisulfitlösung durchgeschüttelt; dabei schied sich unter Selbsterwärmung eine krystallinische Bisulfitverbindung aus. Diese Verbindung wurde in möglichst wenig Wasser aufgelöst, die Lösung mehrmals mit Äther extrahiert, um etwaige Verunreinigungen zu entfernen, und dann mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, um das Keton in Freiheit zu setzen.

Darauf wurde die Flüssigkeit mit Ammoniumsulfat gesättigt, mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung über Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert.

Bei der Spaltung der Bisulfitverbindung mit heisser Schwefelsäure wurde bemerkt, dass ein Teil des Ketons zersetzt wird unter Ausscheidung einer rötlichen, festen Substanz, weshalb die Ausbeute auch nicht befriedigend war.

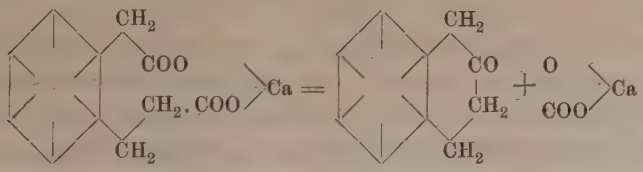
Natronlauge oder Soda konnte zur Abscheidung des Ketons aus der Bisulfitverbiudung ebenfalls nicht benutzt werden, da selbst schwach alkalische Lösungen das Keton teilweise in einen blauen, festen Körper überführt.

Es wurde daher folgendes Verfahren zur Isolierung des Ketons angewendet:

15 g Phenylenessigpropionsäure wurden in das Kalksalz übergeführt und die erhaltenen 17 g Salz in zwei Portionen aus kleinen gläsernen Retorten destilliert, die Destillate vereinigt, dann zusammen in Wasser suspendiert und mit einen Dampfstrom überdestilliert; das leicht flüchtige Keton ging rasch über.

Das wässerige Destillat wurde mit Ammoniumsulfat gesättigt, ausgeäthert, die Ätherlösung getrocknet und abdestilliert. Es wurden 9 g des schwach gelbgefärbten Ketons erhalten, also mehr als 80 % der Theorie.

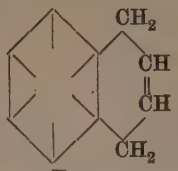
Unter einem Druck von 40 mm ging dasselbe zwischen 145—150° als farbloses stark lichtbrechendes Öl über.



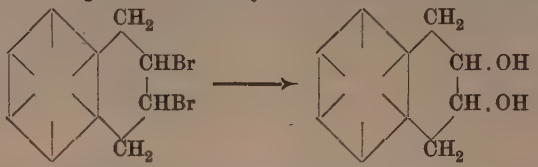
Dieses Keton, welches nunmehr leicht zugänglich geworden ist, ist identisch mit dem von Bamberger und Lodter[1]) auf einen ziemlich beschwerlichen Wege dargestellten β-Ketotetrahydronaphtalin. Sie erhielten es aus Naphtalin wie folgt:

1) Ber. **26**, 1833.

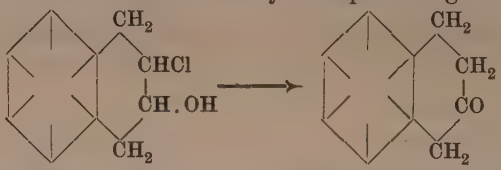
Naphtalin wurde in äthylalkoholischer Lösung mit Natrium reduziert, wodurch Paradihydronaphtalin



entsteht. Dieses addiert nun Brom, und das Dibromid gibt mit Kaliumcarbonat — ganz wie Athylenbromid — ein Orthoglycol:

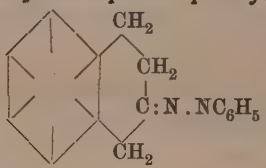


Diese Ortho-ββ-dioxytetrahydronaphtalin geht durch Behandeln mit Salzsäuregas in Tetrahydronaphtalinchlorhydrin über, aus welchem nun durch schwache Alkalien Ketotetrahydronaphtalin gebildet wird:



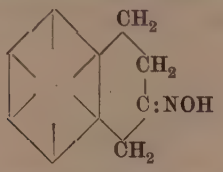
Die Identität dieses Ketotetrahydronaphtalin mit dem oben erhaltenen Keton, wurde durch die Darstellung des Phenylhydrazons und des Oxims des letzteren nachgewiesen.

β-Ketotetrahydronaphtalinphenylhydrazon.



Das Keton aus Phenylenessigpropionsäure wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und die berechnete Menge Phenylhydrazin hinzugefügt. Nach wenigen Minuten schied sich das Hydrazon aus. Es wurde zweimal aus heissem Alkohol umkrystallisiert und in atlasglänzenden Schüppchen vom Schmelzpunkt 107° erhalten. Das von Bamberger erhaltene Phenylhydrazon schmolz bei 107,5—108°. Das Hydrazon färbt sich am Licht rasch gelb, dann braun, und zeigt dann einen niedrigeren Schmelzpunkt. Das Gleiche wurde auch von Bamberger beobachtet.

β-Ketotetrahydronaphtalinoxim.



Das Keton wurde in wenig Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge einer mit Soda neutralisierten salzsauren Hydroxylaminlösung versetzt. Nach einigem Schütteln schied sich das Oxim als weisse Krystallmasse aus. Zweimal aus Alkohol umkrystallisiert liefert es schöne, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 88°; Bamberger gibt 87,5—88° an.

Oxydation des β-Ketotetrahydronaphtalins zur Phenylendiessigsäure.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ketohexamethylen erhielt Baeyer Adipinsäure; und aus anderen alicyclischen Ketonen erhielt Wislicenus nach derselben Methode die entsprechenden Dicarbonsäuren. Es war daher von einigem Interesse, die Wirkung der Salpetersäure auf das Ketotetrahydronaphtalin zu untersuchen.

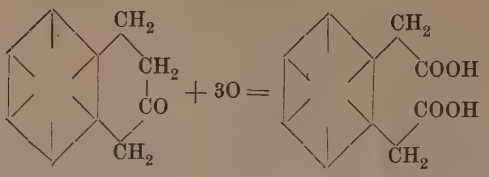
Die Oxydation wurde nach der Vorschrift von Wislicenus[1]) ausgeführt wie folgt:

In kochende verdünnte Salpetersäure lässt man das Keton langsam eintropfen. Jeder Tropfen verursacht heftiges Schäumen der Flüssigkeit, weshalb ein geräumiger Kolben zu benutzen ist.

Man verdunstet den Säureüberschuss schliesslich auf dem Wasserbade, verdünnt mit heissem Wasser, filtriert heiss, um einige schmierige Verunreinigungen zu entfernen, und lässt erkalten; dann wird mit Äther extrahiert und der Ätherrückstand aus einem Gemisch von Äther und Ligroin umkrystallisiert. Man erhält so lange, büschelförmig gruppirte Nadeln, die bei 149,5° schmelzen. Löst man sie in Ammoniak und versetzt mit Silbernitrat, so entsteht ein in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag.

Phenylendiessigsäure wurde von Baeyer und Pape[2]) aus Orthoxylylendicyanid dargestellt und angegeben, dass sie in Nadeln vom Schmelzpunkt 150° krystallisiert und ein in Wasser unlösliches Silbersalz gibt.

---

1) Ann. **273**, 309.
2) Ber. **17**, 447.

Die Oxydation des Ketotetrahydronaphtalin zur Phenylendiessigsäure hat sich also im Sinne folgender Gleichung vollzogen: